

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-234717

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
// C07D323/00

(21)Application number : 2001-067726

(71)Applicant : TOKYO KASEI KOGYO KK
KOMATSU NAOKI

(22)Date of filing : 05.02.2001

(72)Inventor : KOMATSU NAOKI

(54) C70 SEPARATING METHOD WITH HOMOXACALIX ARENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a C70 separating method essential to mass refining of C70.

SOLUTION: Attention is paid to the specific properties of iodine atoms and a p-iodohomoxacalix arene is selected as a host compound. The p-iodohomoxacalix arene selectively forms a clathrate only with C70 from a C70- containing fullerene mixture. This invention is a separating technique essential to a C70 mass-refining method.

*** NOTICES ***

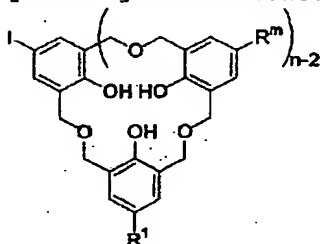
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the following structure expression [** 1] to the fullerene mixture containing C70.



(However, n the integer of 3 to 6.) In the case of $n = 3$, R_m is iodine or R_1 . In the case of $3 < n \leq 6$, R_m is chosen from one of iodine and R_1 , or one or more of the $R_m(s)$ are iodine, and other $R_m(s)$ are R_1 . R_1 is chosen from an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a ring, alicycle, heterocycle, and a halogen, respectively, and an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a ring, alicycle, and heterocycle may have the substituent. Separation method of C70 characterized by adding the gay OKISA carixarene shown and making the clathrates of C70 form selectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The separation of fullerene demanded in material science, biochemistry, and other fields about the approach of making the clathrates of C₇₀-gay OKISA carixarene forming selectively, from the solution of the fullerene mixture containing C₇₀, and purification are presented with this invention using gay OKISA carixarene.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the 3rd carbon allotrope fullerene which ranks second to a diamond and graphite, the possibility of the existence was pointed out 30 years or more ago by Osawa [Eiji Osawa, chemistry, and 25,854 (1970)]. And [H. which expected that H.W.Kroto, R.E.Smalley and others discovered the compound which becomes the steam which irradiates laser and is produced in graphite from a carbon number 60, and this compound will take a football mold in 1985 They are W.Kroto, R.E.Smalley, et al., Nature, and 318,162(1985)]. Then, [W. which W.Kratschmer, D.R.Huffman and others discovered that fullerene C₆₀ was contained in the soot produced by the arc discharge of graphite, and established the synthesis method of C₆₀ in 1990 They are Kratschmer, D.R.Huffman, et al., Nature, and 347,354(1990)].

[0003] Energetic research will be done not only in the material science field but in various fields as a carbon system raw material with new C₆₀ by establishment of the synthesis method by arc discharge. For example, [R. to which C₆₀ to which R.C.Haddon and others doped the metal has reported that superconduction is shown They are C.Haddon, et al., Nature, and 350,320(1991)]. Moreover, using as an additive of a lubricating oil is also examined paying attention to the characteristic structure of C₆₀. In the field of biochemistry, it is reported that C₆₀ controls an operation of a carcinogen or that the bioactive which controls growth of an AIDS virus is shown. By furthermore carrying out chemical modification of C₆₀, the manifestation of a new function is expected, and it is various and inquires. For example, fields are examining the beam-of-light dynamics cure for cancer paying attention to the property which the polyethylene-glycol qualification C₆₀ accumulates on a cancer organization specifically [Yasuhiko Tabata et al., bio-industry, 14 (7), 30 (1997)].

[0004] moreover -- the soot generated by arc discharge -- everything but C₆₀ -- C₇₀ -- the high order fullerene of a minute amount is also contained very much. Since especially C₇₀, subsequently to C₆₀, has many amounts of generation, active research is done. For example, the laminating mold photo conductor which made the substrate vapor-deposit C₇₀ shows sensibility higher than the organic photo conductor known from the former. Therefore, research towards utilization is continued. Moreover, the photosensitization property which excelled [field / biochemistry] in C₇₀ like C₆₀ attracts attention, and research aiming at development of the beam-of-light dynamics therapy agent of cancer, an anti-virus agent, etc. is developed (Naoki Miyata et al., a pharmaceutical-sciences journal, and [120, 1007] (2000)).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The soot generally generated by arc discharge contains 12 - 13% of fullerene about, and C₆₀ and C₇₀ exist in the fullerene at about 8:2 rate. Furthermore, the high order fullerene of an amount is contained a little. As an approach of

separating and refining such fullerene, purification by the column chromatography was common. However, since the technique by the column chromatography was unsuitable for large quantity purification, the refined fullerene is dramatically expensive and had become the form which pours a damper on active fullerene research. Since it is such, various approaches other than amelioration of column packing material, selection of a solvent, or chromatography purification were examined, and the efforts to low-pricing of fullerene have been performed.

[0006] In such a motion, Shinkai and others has reported epoch-making separation and the purification method of C60 which used the tert-butyl calyx [8] arene in 1995 [Seiji Shinkai et al. and JP,7-237911,A]. That is, it is the approach of separating only C60 from fullerene mixture using C60 and the carixarene which forms the clathrates selectively. Establishment of this separation method enabled it for C60 of a high grade to come to hand easily from fullerene mixture.

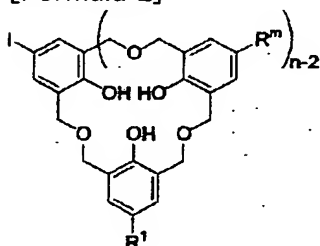
[0007] however, epoch-making separation like [70 / C] C60 and a purification method are not yet established, but it is markedly alike compared with C60, and the actual condition is expensive.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Then, an artificer came to complete this invention, as a result of repeating research wholeheartedly. That is, it is the separation method of C70 characterized by adding the gay OKISA carixarene shown in the following structure expression to the fullerene mixture containing C70, and making the clathrates of C70 form selectively. The separation method concerning this invention is an indispensable technique in order to establish the large quantity purification method of C70.

[0009]

[Formula 2]



[0010] (However, n the integer of 3 to 6.) In the case of $n = 3$, R_m is iodine or R_1 . In the case of $3 < n \leq 6$, R_m is chosen from one of iodine and R_1 , or one or more of the $R_m(s)$ are iodine, and other $R_m(s)$ are R_1 . R_1 is chosen from an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a ring, alicycle, heterocycle, and a halogen, respectively, and an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a ring, alicycle, and heterocycle may have the substituent. Gay OKISA carixarene used for this invention is characterized by having iodine as a substituent. An iodine atom has the big atomic radius poured for an astatine in a halogen, and has a comparatively big atomic radius also in a stability element. Furthermore, it has the unique property of forming the hypervalent iodine compound which extends the valence and exceeds an octet rule. The gay OKISA carixarene which has such iodine as a substituent can expect the manifestation of a new function. Moreover, since conversion to other substituents is easy for the part of iodine, it is useful also as those precursors.

[0011]

[Example] Although the desirable example of this invention is indicated below, this is the object of instantiation and does not restrict this invention. Probably, within the limits of this invention, it will be clear to this contractor to be able to deform.

[0012] example 1 The alternative C70 clathrates formation abundance ratio by p-iodine HEKISAHOMO trioxa calyx [3] arene dissolves the fullerene mixture (44.2mg) of C60/C70=4/6 in toluene (20ml). p-iodine HEKISAHOMO trioxa calyx [3] arene The clathrates (35.1mg) was obtained by filtering the black solid-state which added the toluene solution (3ml) of (12.6mg, 0.016mmol), left one evening, and was produced.

: which shows the main physical properties of this clathrates below -- IR(KBr):3363cm⁻¹ or 1473cm⁻¹ or 1431cm⁻¹, 1242cm⁻¹, 1205cm⁻¹, 1134cm⁻¹, and 1083cm⁻¹, 883cm⁻¹, 794cm⁻¹, 727cm⁻¹, 673cm⁻¹, 577cm⁻¹, 536cm⁻¹, 457cm⁻¹ [0013] Moreover, this several mg clathrates was taken in the test tube, toluene was added, stirring and the clathrates were fully decomposed, and the abundance of C60 and C70 was measured using HPLC.

Measuring condition (column: Backy Prep (4.6mm phix250mm), rate-of-flow:1.0 ml/min, detector:UV 285nm, temperature:40 degree C)

The holding times of C60 and C70 were 8.5 minutes and 14.4 minutes, respectively. The abundance ratio of C60 and C70 was called for with one ninth from the integral value of a peak. [0014]

[Effect of the Invention] As mentioned above, this invention relates to the approach of forming the clathrates of C70-gay OKISA carixarene selectively from the solution of the fullerene mixture containing C70 using gay OKISA carixarene. This invention is a technique indispensable to establishment of material science, biochemistry, and the large quantity purification method of C70 demanded in other fields. Since the epoch-making establishment of the large quantity purification method of C70 using this invention is expectable, this invention can be said to be a very useful separation method.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-234717
(P2002-234717A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 C 0 2 2
			4 G 0 4 6
// C 0 7 D 323/00		C 0 7 D 323/00	

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願2001-67726(P2001-67726)	(71) 出願人	591105993 東京化成工業株式会社 東京都北区豊島6丁目15番9号
(22) 出願日	平成13年2月5日(2001.2.5)	(71) 出願人	501258986 小松 直樹 京都府京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院理学研究科内
		(72) 発明者	小松 直樹 京都府京都市左京区北白川追分町
		Fターム(参考)	4C022 NA01 4G046 BA04 BB00 BC00 CA00 CC10

(54) 【発明の名称】 ホモオキサリックスアレーンによるC70の分離法

(57) 【要約】

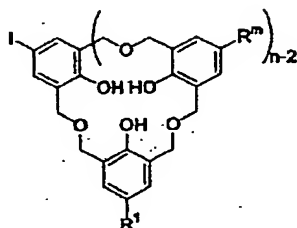
【課題】 フラーレンC₆₀、C₇₀はその化学構造に起因した、特徴的な物理的、化学的特性を有している。近年、材料科学や、生化学などの分野において、産業化に向けた研究が活発に行われている。フルーレンはクロマトグラフィーによる精製が一般的であったが、精製技術の改良によりC₆₀は比較的安価に入手可能となった。しかしながらC₇₀は未だ、C₆₀と比べ格段に高価である。本発明の課題はC₇₀の大量精製に不可欠なC₇₀の分離法の確立である。

【解決手段】 ヨウ素原子の持つ特異的な性質に着目し、p-ヨードホモオキサリックスアレーンを宿主化合物として選択することにより、本発明の課題は解決された。すなわち、p-ヨードホモオキサリックスアレーンはC₇₀を含むフルーレン混合物から選択的にC₇₀のみと包接体を形成する。本発明はC₇₀の大量精製法に不可欠な分離技術である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 C_{70} を含むフラーレン混合物に下記構造式

【化1】



(ただし、 n は3から6の整数。 $n=3$ の場合、 R^m はヨウ素または R^1 である。 $3 < n \leq 6$ の場合、 R^m はヨウ素、 R^1 のどちらか一方から選択されるか、もしくは R^m の一つ以上がヨウ素であり、他の R^m は R^1 である。 R^1 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香環、脂環、ヘテロ環、ハロゲンからそれぞれ選ばれ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香環、脂環、ヘテロ環は置換基を有していても良い。)で示されるホモオキサリックスアレーンを加え、選択的に C_{70} の包接体を形成させることを特徴とする C_{70} の分離法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はホモオキサリックスアレーンを用いて、 C_{70} を含むフラーレン混合物の溶液から C_{70} -ホモオキサリックスアレーンの包接体を選択的に形成させる方法に関するもので、材料科学、生化学、およびその他の分野において要求されているフラーレンの分離、精製に供するものである。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンド、グラファイトに次ぐ第3の炭素同素体フラーレンは、大澤により30年以上前にその存在の可能性が指摘されていた【大澤映二、化学、25、854(1970)】。そして、1985年、H. W. Kroto, R. E. Smalleyらはグラファイトにレーザーを照射して生じる蒸気に、炭素数60からなる化合物を発見し、この化合物がサッカーボール型をとることを予想した【H. W. Kroto, R. E. Smalley, et al., Nature, 318, 162(1985)】。その後、1990年にW. Kratschmer, D. R. Huffmanらは、グラファイトのアーキ放電により生じたススにフラーレン C_{60} が含まれることを発見し、 C_{60} の合成法を確立した【W. Kratschmer, D. R. Huffman, et al., Nature, 347, 354(1990)】。

【0003】アーキ放電による合成法の確立により、 C_{60} は新たな炭素系素材として材料科学分野のみならず、さまざまな分野で精力的な研究が行なわれることと

なった。例えば、R. C. Haddonらは、金属ドーブした C_{60} が超伝導を示すことを報告している

【R. C. Haddon, et al., Nature, 350, 320(1991)】。また、 C_{60} の特徴的な構造に着目し、潤滑油の添加剤として用いることも検討されている。生化学の分野では、 C_{60} が発がん物質の作用を抑制することや、エイズウィルスの増殖を抑制する生理活性を示すことが報告されている。さらに C_{60} を化学修飾することで新たな機能の発現が期待され、多方面で研究されている。例えば、田畑らはポリエチレングリコール修飾 C_{60} が発がん組織に特異的に集積する性質に着目し、がんの光線力学治療法を検討している【田畑泰彦ら、バイオインダストリー、14(7)、30(1997)】。

【0004】また、アーキ放電により生成したススには C_{60} の他に、 C_{70} やごく微量の高次フラーレンも含まれている。特に C_{70} は C_{60} に次いで生成量が多いこともあり、活発な研究が行われている。例えば、基板に C_{70} を蒸着させた積層型感光体は従来から知られている有機感光体より高い感度を示す。そのため、実用化に向けた研究が続けられている。また、生化学分野では C_{60} と同様に C_{70} の優れた光増感特性が注目されており、がんの光線力学療法剤や抗ウィルス剤などの開発を目的とした研究が展開されている【宮田直樹ら、薬学雑誌、120、1007(2000)】。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一般的にアーキ放電により生成したススはおおよそ12~13%のフラーレンを含有しており、そのフラーレンには約8:2の割合で C_{60} と C_{70} が存在する。さらに、若干量の高次フラーレンが含まれる。これらのフラーレンを分離・精製する方法としては、カラムクロマトグラフィーによる精製が一般的であった。しかしながら、カラムクロマトグラフィーによる手法は大量精製には不向きのため、精製されたフラーレンは非常に高価であり、活発なフラーレン研究に水を差す形となっていた。このような理由から、カラム充填剤の改良、溶媒の選択、もしくはクロマト精製以外のさまざまな方法が検討され、フラーレンの低価格化への努力が行われてきた。

【0006】こうした動きの中で、1995年、新海らはtert-ブチルカリックス[8]アレーンを用いた C_{60} の画期的分離・精製法を報告している【新海征治ら、特開平7-237911】。すなわち、 C_{60} と選択的に包接体を形成するカリックスアレーンを用い、フラーレン混合物から C_{60} のみを分離する方法である。この分離法の確立により、フラーレン混合物から高純度の C_{60} を容易に入手することが可能となった。

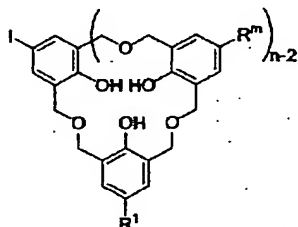
【0007】しかしながら、 C_{70} については C_{60} のような画期的な分離、精製法が未だ確立しておらず、 C_{70} と比べ格段に高価なのが現状である。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、発明者は鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、 C_{70} を含むフラーレン混合物に下記構造式に示されるホモオキサリックスアレーンを加え、選択的に C_{70} の包接体を形成させることを特徴とする C_{70} の分離法である。本発明に係る分離法は、 C_{70} の大量精製法を確立するために不可欠な技術である。

【0009】

【化2】



【0010】(ただし、 n は3から6の整数。 $n=3$ の場合、 R^m はヨウ素または R^1 である。 $3 < n \leq 6$ の場合、 R^m はヨウ素、 R^1 のどちらか一方から選択されるか、もしくは R^m の一つ以上がヨウ素であり、他の R^m は R^1 である。 R^1 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香環、脂環、ヘテロ環、ハロゲンからそれぞれ選ばれ、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香環、脂環、ヘテロ環は置換基を有していても良い。)本発明に用いるホモオキサリックスアレーンは置換基としてヨウ素を持つことを特徴とする。ヨウ素原子はハロゲンのなかでアスタチンにつぐ大きな原子半径を有し、安定元素の中でも比較的大きな原子半径を持っている。さらに、その原子価を拡張しオクテット則を超える超原子価ヨウ素化合物を形成するなどの特異な性質を有している。こうしたヨウ素を置換基として持つホモオキサリックスアレーンは、新たな機能の発現が期待できる。また、ヨウ素の部位は他の置換基への変換が容易であるため、それらの前駆物質としても有用である。

【0011】

【実施例】以下に本発明の好ましい実施例を記載するが、これは例示の目的であり、本発明を制限するもので

はない。本発明の範囲内では変形が可能なことは当業者には明らかであろう。

【0012】実施例1 p-ヨードヘキサホモトリオキサリックス[3]アレーンによる選択的 C_{70} 包接体形成

存在比が $C_{60}/C_{70}=4/6$ のフラーレン混合物(44.2mg)をトルエン(20ml)に溶解し、p-ヨードヘキサホモトリオキサリックス[3]アレーン(12.6mg, 0.016mmol)のトルエン溶液(3ml)を加え1晩放置し、生じた黑色固体をろ過することにより、包接体(35.1mg)を得た。

この包接体の主な物性を以下に示す：

IR (KBr) : 3363 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} , 1431 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1205 cm^{-1} , 1134 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} , 883 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 727 cm^{-1} , 673 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 536 cm^{-1} , 457 cm^{-1}

【0013】また、この包接体数mgを試験管に取り、トルエンを加え十分に攪拌、包接体を分解し、HPLCを用いて C_{60} および C_{70} の存在量を測定した。

測定条件(カラム: Backy Prep (4.6mm $\phi \times 250\text{ mm}$), 流速: 1.0 ml/min , 検出器: UV 285nm, 温度: 40°C)

C_{60} および C_{70} の保持時間はそれぞれ8.5分, 14.4分であった。ピークの積分値より C_{60} および C_{70} の存在比は1/9と求められた。

【0014】

【発明の効果】上記のように、本発明はホモオキサリックスアレーンを用いて、 C_{70} を含むフラーレン混合物の溶液から C_{70} -ホモオキサリックスアレーンの包接体を選択的に形成する方法に関するものである。本発明は材料科学、生化学、およびその他の分野で要求されている C_{70} の大量精製法の確立に不可欠な技術である。本発明を用いた画期的な C_{70} の大量精製法の確立が期待できることから、本発明は極めて有用な分離法と言える。